

ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1994-334592 [42] WPIX

DNC C1994-152190

TI Production of a polyester for disposable packaging materials - by ring-opening copolymerisations of cyclic acid anhydride containing succinic anhydride with cyclic ether containing ethylene oxide.

DC A23 A92

IN ITOH, H; KOBAYASHI, H; NAMBA, T; YUKITAKE, M

PA (JAPC) NIPPON SHOKUBAI CO LTD

CYC 6

PI EP 622390 A2 19941102 (199442)* EN 21 C08G063-42

R: DE FR GB IT

JP 06306154 A 19941101 (199503) 3 C08G063-42

US 5391700 A 19950221 (199513) 14 C08G063-42

JP 07053691 A 19950228 (199517) 4 C08G063-42 <--

JP 07252354 A 19951003 (199548) 12 C08G063-42

EP 622390 A3 19960228 (199622) C08G063-42

JP 2571672 B2 19970116 (199707) 11 C08G063-42

EP 622390 B1 19991201 (200001) EN

R: DE FR GB IT

DE 69421842 E 20000105 (200009)

JP 3254309 B2 20020204 (200211) 4 C08G063-42

ADT EP 622390 A2 EP 1994-303015 19940426; JP 06306154 A JP 1993-100747

19930427; US 5391700 A US 1994-233649 19940426; JP 07053691 A JP

1993-203071 19930817; JP 07252354 A JP 1994-90216 19940427; EP 622390 A3

EP 1994-303015 19940426; JP 2571672 B2 JP 1994-90216 19940427; DE 69421842

E DE 1994-621842 19940426; EP 1994-303015 19940426; JP 3254309 B2 JP

1993-203071 19930817

FDT JP 2571672 B2 Previous Publ. JP 07252354; DE 69421842 E Based on EP

622390; JP 3254309 B2 Previous Publ. JP 07053691

PRAI JP 1993-100746 19930427; JP 1993-100747 19930427;

JP 1993-203071 19930817; JP 1993-215631 19930831;

JP 1994-6780 19940126

REP 1.Jnl.Ref; DE 1595396; EP 424252; JP 06032357; US 4565845

IC C08G063-42

ICS C08G063-84; C08G063-91

AB EP 622390 A UPAB: 19941212

The production of a polyester comprises: (a) placing 100 pts.weight of a cyclic acid anhydride containing succinic anhydride as a main component in a reaction vessel, the cyclic acid anhydride being in a melting state or solution, state; and (b) introducing successively 3-90 pts.weight of a cyclic ether containing ethylene oxide as a main component into the reaction vessel. The reaction vessel has an inside pressure of atmospheric pressure to 50 kgf/cm² as a gauge pressure.

USE - The compsn. is used in the mfr. of films, sheets and moulded articles for disposable packaging materials.

ADVANTAGE - The polyester is efficiently produced, has a high m.pt. and is biodegradable.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A05-E09; A10-D03; A10-D05; A12-P01

=>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53691

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 63/42

識別記号
NNG

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-203071

(22) 出願日 平成5年(1993)8月17日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 伊藤 宏

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 難波 多加志

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 雪竹 雅士

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子量ポリエステルの製造法

(57) 【要約】

【目的】 無水コハク酸を主成分とする分子中に一個の酸無水物基を有する環状酸無水物 (A) と酸化エチレンを主成分とする環状エーテル (B) と分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物 (C) を開環反応させて得られる高分子量ポリエステルの製造する技術を提供する。

【構成】 本発明は、溶融あるいは溶媒中に溶解させた無水コハク酸を主成分とする環状酸無水物 (A) を仕込んだ反応容器に、重合触媒の存在下で環状酸無水物

(A) 100重量部に対し1時間あたり3～90重量部の割合で酸化エチレンを主成分とする環状エーテル

(B) を逐次的に添加して開環共重合し、得られたポリエステルと分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物 (C) とを反応させることを特徴とする高分子量ポリエステルの製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水コハク酸を主成分とする分子中に一個の酸無水物基を有する環状酸無水物（A）、酸化エチレンを主成分とする環状エーテル（B）および分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物（C）を開環反応させることを特徴とする高分子量ポリエステル製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子量ポリエステル製造法に関する。詳しくは、無水コハク酸を主成分とする分子中に一個の酸無水物基を有する環状酸無水物と酸化エチレンを主成分とする環状エーテルと分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物（C）とを開環反応させることを特徴とする高分子量ポリエステルの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】脂肪族ポリエステルは一般に生分解性が認められており、単独あるいは種々の添加剤を配合してシートやフィルム状に成形され包装材料等に使用される。このようなポリエステルの製造方法としては、ジカルボン酸とグリコールとを直接エステル化させるか、又はジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換させてグリコールエステル及び/又はその低重合体を得、次いでこれを高真空下で長時間加熱撹拌して重縮合させる方法が一般に実施されている。

【0003】しかしながら、高真空下に長時間加熱撹拌して重縮合するというこの方法では、ポリエステルの到達数平均分子量は2万以下であり、また、高真空を保つための真空装置と高い動力が必要であり、工業的に効率のよいものでなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するものである。したがって、本発明の目的は、無水コハク酸と酸化エチレンと分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物（C）とを開環反応させて高融点で、生分解性を有する高分子量ポリエステルの短い反応時間で工業的に効率よく製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無水コハク酸と酸化エチレンと分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物（C）とを開環反応させることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、無水コハク酸を主成分とする分子中に一個の酸無水物基を有する環状酸無水物（A）、酸化エチレンを主成分とする環状エーテル（B）および分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物（C）を開環反応させることを特徴とする高分子量ポリエステルの製造法に関する。

【0006】

【作用】本発明に用いる分子中に一個の酸無水物基を有する環状酸無水物（A）としては、主成分として無水コハク酸を用いるが、必要により無水コハク酸の一部を、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸などの他の環状酸無水物で置換することは可能である。環状酸無水物（A）中の無水コハク酸の割合は、50モル%以上とするのが好ましい。

本発明で用いる環状エーテル（B）は酸化エチレンを主成分として含有するものであるが、酸化エチレンの一部を他の環状エーテルで置換したものでもよい。酸化エチレンと置換可能なものとしては、例えばプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン、オキセパン、1,3-ジオキソランなどが挙げられる。

【0007】本発明で用いる分子中に少なくとも二個酸無水物基を有する多官能酸無水物（C）としては例えば、二無水ピロメリット酸、無水マレイン酸単独重合体、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-エチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0008】環状酸無水物（A）および環状エーテル（B）および多官能酸無水物（C）との開環反応は、まず環状酸無水物（A）と環状エーテル（B）を開環重合させ、得られたポリエステルと多官能酸無水物（C）を反応させる方法あるいは環状酸無水物（A）と環状エーテル（B）と多官能酸無水物（C）を同時に開環反応させる方法あるいは環状酸無水物（A）と環状エーテル（B）と多官能酸無水物（C）を同時に開環反応させ、さらに多官能酸無水物（C）を反応させる方法がある。

【0009】本発明で用いられる環状酸無水物（A）は、これまで単独重合しないことが知られていた。このような単独重合しない環状酸無水物に対し、重合触媒の存在下に環状エーテル（B）を逐次的に添加して重合させ、さらに必要により多官能酸無水物（C）を反応させることにより実質的に酸成分とアルコール成分が交互共重合した高分子量ポリエステルが得られる点に、本発明の意味がある。

【0010】重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。溶媒中での重合では環状酸無水物（A）または環状酸無水物（A）と多官能酸無水物（C）は溶媒に溶解させて用い、塊状重合では環状酸無水物（A）または環状酸無水物（A）と多官能酸無水物（C）を溶融させてから本発明に用いる。

【0011】溶媒中での重合は、回分式でも連続式でも

行うことができ、その際使用される溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの不活性溶媒をあげることができる。

【0012】重合触媒としては、例えばアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム*sec*-ブトキシド、モノ*sec*-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエトキシドなどのトリアルコキシアルミニウム化合物；五塩化アンチモン、塩化亜鉛、臭化リチウム、塩化すず（IV）、塩化カドミウム、三フッ化ホウ素ジエチルエーテルなどのハロゲン化物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、トリ*iso*-ブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛などのアルキル亜鉛；トリアリルアミン、トリエチルアミン、トリ*n*-オクチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの三級アミン；リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸およびそのアルカリ金属塩等が挙げられ、中でもトリアルコキシアルミニウム化合物、ハロゲン化物、三級アミンが特に好ましい。重合触媒の使用量には特に制限はないが、通常環状酸無水物（A）および環状エーテル（B）の合計量または環状酸無水物（A）および環状エーテル（B）および多官能酸無水物（C）の合計量に対して0.001～10重量%である。重合触媒の添加方法は環状酸無水物（A）または環状酸無水物（A）と多官能酸無水物（C）に添加しておいてもよく、環状エーテル（B）のように逐次添加してもよい。

【0013】重合温度は環状酸無水物（A）と環状エーテル（B）または環状酸無水物（A）と環状エーテル（B）と多官能酸無水物（C）が反応する温度であれば特に制限はないが、10～250℃、好ましくは50～150℃、さらに好ましくは100～150℃である。反応に際して、反応容器内の圧力は反応温度および溶媒の有無や溶媒の種類によって異なるが、環状エーテル（B）の逐次的な添加による圧力の上昇に伴う未反応環状エーテルの増加は、反応生成物中のポリエーテル成分を増やすことになり好ましくない。したがって、反応容器内の圧力は常圧～50kgf/cm²、好ましくは常圧～15kgf/cm²となるように環状エーテル（B）を添加する。

【0014】本発明において環状エーテル（B）の逐次添加は、環状酸無水物（A）100重量部または環状酸無水物（A）と多官能酸無水物（C）100重量部に対し1時間あたり環状エーテル（B）を3～90重量部、好ましくは14～50重量部の割合で行なう。

【0015】環状エーテル（B）の添加速度が下限の3重量部より遅い場合には、反応が長時間となり生産性が低下するなど工業的に好ましくない。また、上限の90

重量部より遅い場合には、反応生成物中のポリエーテル成分が増加して融点の低いポリエステルしか得られなくなる。

【0016】なお、環状エーテル（B）の逐次添加とは、環状エーテル（B）を一括して添加しないことであり、連続的に滴下する方法や多段階に分割して断続的に添加する方法のいずれでもよい。好ましくは添加量が経時的に大きく変動しないように連続的に添加するのがよい。

10 【0017】本発明における環状酸無水物（A）および環状エーテル（B）の反応比率は、これらのモル比で40/60～60/40の比率となるようにするのが好ましく、さらに得られたポリエステルと二無水ピロメリット酸と反応するときのことを考慮すると40/60～49/51の比率となるようにするのがさらに好ましい。多官能酸無水物（C）の反応比率は、環状酸無水物（A）および環状エーテル（B）の合計に対して酸無水物基として0.01～1.0モル%が好ましい。この比率の範囲をはずれると、未反応モノマーが増大して収率が低下したり目的の高分子量ポリエステルが得られないことがある。本発明で前記モル比を考慮して決定した所定量の環状エーテル（B）を逐次添加し終わった後、前記反応温度で重合を継続して熟成するのが好ましい。熟成反応後に重合系から生成したポリエステルの分離すればよく、得られたポリエステルはさらに必要により二無水ピロメリット酸と反応させる。

【0018】このようにして得られた高分子量ポリエステルは成形加工して各種用途に有効に適用できる。

【0019】

30 【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、例中の部は重量部を表わす。

【0020】（実施例1）オートクレーブに無水コハク酸386.2部および重合触媒としてアルミニウムイソプロポキシド2.09部を加え、窒素置換を行った。次いで攪拌下にオートクレーブを徐々に130℃まで昇温して無水コハク酸を溶融し、同温度でオートクレーブ内の圧力を0～7.0kgf/cm²に維持しながら、酸化エチレン187.0部を1時間あたり75部の添加速度で2.5時間にわたって連続的に導入した。酸化エチレン導入後130℃で2.0時間熟成反応を行ってから系を常温にもどすことにより、重合生成物を得た。

【0021】得られた重合生成物50.0部を窒素気流中で加熱攪拌し、190℃で二無水ピロメリット酸を7.63部を加え2時間反応させ、反応生成物を得た。得られた反応生成物をクロロホルムに溶解させてテトラヒドロフラン中で沈澱精製する操作を3回繰り返して高分子量ポリエステル（1）を得た。この高分子量ポリエステル（1）の収率を求めたところ95.1%であった。また、GPC測定による数平均分子量は3100

0、DSCによる融点は99.3℃であった。

【0022】(実施例2)オートクレーブに無水コハク酸385.0部および二無水ピロメリット酸2.53部および重合触媒としてアルミニウムイソプロポキシド2.32部を加え、窒素置換を行った。次いで攪拌下にオートクレーブを徐々に130℃まで昇温して無水コハク酸および二無水ピロメリット酸を溶解し、同温度でオートクレーブ内の圧力を0~6.7kgf/cm²に維持しながら、酸化エチレン170.5部を1時間あたり85部の添加速度で2.0時間にわたって連続的に導入した。導入後130℃で1時間熟成反応を行ってから系を常温にもどすことにより、重合生成物を得た。得られた重合生成物を実施例1と同様にして精製して高分子量ポリエステル(2)を得た。この高分子量ポリエステル(2)の収率を求めたところ94.7%であった。また、GPC測定による数平均分子量は33000、DSCによる融点は98.6℃であった。

【0023】(比較例1)オートクレーブに無水コハク酸250.0部、酸化エチレン110.0部およびトルエン200.0部を加え、攪拌下に無水コハク酸を溶解

し、十分窒素置換を行った。次いでオートクレーブを80℃まで徐々に昇温した後、重合触媒としてアルミニウムイソプロポキシド4.2部をトルエン50部に溶解してオートクレーブに加え、80℃に4時間維持して重合を行った。重合終了後に系を常温にもどし、トルエンを留去して重合生成物を得た。得られた重合生成物を実施例1と同様にして精製して比較ポリエステル(1)を得た。この比較ポリエステル(1)の収率を求めたところ78.5%であった。また、GPC測定による数平均分子量は11000、DSCによる融点は63.5℃であった。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、生分解性を有する高分子量ポリエステルを短い反応時間で合成することができる。本発明で得られる高分子量ポリエステルは、構造中にポリエーテル成分をほとんど有しない高融点のものであるため、フィルムやシート等への成形加工が容易となり、成形品としての耐久性にもすぐれている。したがって、本発明で得られる高分子量ポリエステルは、使い捨ての包装材料や日用雑貨品等に有効に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 博也
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内